

JP2003299959

Publication Title:

SELECTIVE DESULFURIZATION CATALYST FOR HYDROCARBON

Abstract:

Abstract of JP2003299959

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a selective desulfurization catalyst for hydrocarbon which suppresses the hydrogenation of unsaturated hydrocarbon such as an olefinic hydrocarbon, an aromatic hydrocarbon or the like in FCC gasoline, keeps the octane value of FCC gasoline and can selectively perform the hydrodesulfurization of a sulfur compound contained in FCC gasoline, and to provide a desulfurization method using the same.

SOLUTION: The selective desulfurization catalyst for hydrocarbon is a catalyst produced by supporting a metal of the Group VI on an alumina carrier, or a catalyst produced by supporting metal of the Group VI and at least one metal selected from the Groups VIII-X on the alumina carrier and satisfies formula (I): $X = A / [a(C_s - C_c) / C_s] * B \geq 0.19$ [wherein A is the support amount (mass%) of a metal of the Group VI, B is a surface area (cm²/g) of the alumina carrier, C_s is the adsorption amount (mol/cm²) of SO₂ on the alumina carrier, and C_c is the adsorption amount (mol/cm²) of SO₂ on the catalyst].

COPYRIGHT: (C)2004,JPO Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-299959

(P2003-299959A)

(43)公開日 平成15年10月21日(2003.10.21)

(51)IntCl. ⁷	識別記号	F I	マークシート*(参考)
B 0 1 J 23/88		B 0 1 J 23/88	M 4 G 0 6 9
C 1 0 G 45/08		C 1 0 G 45/08	A 4 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2002-109131(P2002-109131)

(22)出願日 平成14年4月11日(2002.4.11)

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 各務 成存

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72)発明者 原 英之

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(74)代理人 100078732

弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 炭化水素の選択脱硫触媒

(57)【要約】

【課題】 FCCガソリンに含まれるオレフィン分、芳香族分等の不飽和炭化水素の水素化を抑制し、FCCガソリンのオクタン価を維持する一方、FCCガソリンに含まれる硫黄化合物を選択的に水素化脱硫し得る脱硫触媒及び該触媒を用いた脱硫方法を提供すること。

$$X=A/[\{ (Cs-Cc)/Cs \} \times B] \geq 0.19 \quad \cdots (I)$$

(Aは第6族金属の担持量(質量%)、Bはアルミナ担体の表面積(cm²/g)、Csはアルミナ担体へのS

【解決手段】 周期律表の第6族金属をアルミナ担体に担持した触媒又は第6族金属と第8族～第10族から選ばれる少なくとも1種の金属をアルミナ担体に担持した触媒であって、下記式(I)を満足することを特徴とする脱硫触媒である。

O₂の吸着量(mol/cm²)、Ccは触媒体へのSO₂の吸着量(mol/cm²)をそれぞれ表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 周期律表の第6族金属をアルミナ担体に担持した触媒又は第6族金属と第8族～第10族から選

$$X = A / [\{ (C_s - C_c) / C_s \} \times B] \geq 0.19 \quad \dots (I)$$

(Aは第6族金属の担持量(質量%)、Bはアルミナ担体の表面積(cm^2/g)、 C_s はアルミナ担体への SO_2 の吸着量(mol/cm^2)、 C_c は触媒体への SO_2 の吸着量(mol/cm^2)をそれぞれ表す。)

【請求項2】 請求項1に記載された水素化脱硫触媒を用いた炭化水素の水素化脱硫方法。

【請求項3】 前記炭化水素がオレフィンと硫黄を含有することを特徴とする請求項2に記載の水素化脱硫方法。

【請求項4】 前記炭化水素が接触分解ガソリンであることを特徴とする請求項3に記載の水素化脱硫方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭化水素の脱硫触媒に関し、特に接触分解ガソリンの脱硫に適する脱硫触媒及び該脱硫触媒を用いた炭化水素の脱硫方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】環境保護の観点から、燃料油の硫黄含有量の品質規制が強化される中、ガソリンの硫黄含有量を効率よく低減する方策が検討されている。ガソリンの硫黄分の大部分は接触分解ガソリン(以下「FCCガソリン」という)に起因しており、FCCガソリンの硫黄含有量を低減する技術が必要とされる。FCCガソリンの硫黄含有量を低減する有効な方法として水素化脱硫法があり、炭化水素油中の硫黄分を水素圧力下、脱硫触媒を用いて硫化水素として除去するプロセスが検討されている。

【0003】上記脱硫方法において、脱硫触媒には高い脱硫活性が要求されるが、従来の脱硫触媒では、脱硫活性が高いと、FCCガソリン中のオレフィン分の水素化活性も高くなるため、FCCガソリンのオクタン価が低下するという問題があった。従って、FCCガソリンの水素化脱硫プロセスにおいて、高い脱硫活性を維持しつつ、かつ、FCCガソリンに含まれるオレフィン分の水素化を抑制して、FCCガソリンのオクタン価を維持す

$$X = A / [\{ (C_s - C_c) / C_s \} \times B] \geq 0.19 \quad \dots (I)$$

(Aは第6族金属の担持量(質量%)、Bはアルミナ担体の表面積(cm^2/g)、 C_s はアルミナ担体への SO_2 の吸着量(mol/cm^2)、 C_c は触媒体への SO_2 の吸着量(mol/cm^2)をそれぞれ表す。)を満足する脱硫触媒が上記目的を達成することを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

$$X = A / [\{ (C_s - C_c) / C_s \} \times B] \geq 0.19 \quad \dots (I)$$

(Aは第6族金属の担持量(質量%)、Bはアルミナ担体の表面積(cm^2/g)、 C_s はアルミナ担体への SO_2 の吸着量(mol/cm^2)、 C_c は触媒体への SO_2 の吸着量(mol/cm^2)をそれぞれ表す。)を満足

される少なくとも1種の金属をアルミナ担体に担持した触媒であって、下記式(I)を満足することを特徴とする脱硫触媒。

る脱硫触媒が必要とされていた。

【0004】ところで、これまでCo-Mo系やNi-Mo系等の水素化脱硫触媒において、硫黄化合物の水素化脱硫活性と芳香族の水素化活性が異なることが報告されており、特にMoの積層構造が水素化活性に影響を与えると推測されていた(触媒Vol.42, No. 7, P.488, 2000)。しかしながら、Moの積層状態を精度よく測定する指標がないため、これらを明確にすることができなかった。さらにオレフィン分の水素化活性点は脱硫活性点と異なることが報告されているが(Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, 5110-5117)、その活性金属の構造は明らかとなっていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記観点から、FCCガソリンに含まれるオレフィン分、芳香族分等の不飽和炭化水素の水素化を抑制し、FCCガソリンのオクタン価を維持する一方、FCCガソリンに含まれる硫黄化合物を選択的に水素化脱硫し得る脱硫触媒及び該触媒を用いた脱硫方法を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成すべく種々の研究を重ねた結果、第6族金属の担体への積層構造を制御することにより、不飽和炭化水素の水素化を抑制してFCCガソリンのオクタン価を維持しつつ、硫黄化合物のみを水素化脱硫し得ること、また SO_2 の吸着特性を利用することにより、Mo等の第6族金属に関する積層状態の指標が得られること、この指標を用いることでFCCガソリン中の硫黄化合物を選択的に脱硫し、オレフィン及び芳香族炭化水素の水素化を抑制し得る脱硫触媒が得られることを見出した。具体的には、周期律表の第6族金属をアルミナ担体に担持した触媒又は第6族金属と第8族～第10族から選ばれる少なくとも1種の金属をアルミナ担体に担持した触媒であって、下記式(I)

【0007】

【発明の実施の形態】本発明における脱硫触媒は、周期律表の第6族金属をアルミナ担体に担持した触媒又は第6族金属と第8族～第10族から選ばれる少なくとも1種の金属をアルミナ担体に担持した触媒であって、下記式(I)

O_2 の吸着量(mol/cm^2)、 C_c は触媒体への SO_2 の吸着量(mol/cm^2)をそれぞれ表す。)を満足

することを必須とする。SO₂分子はアルミナ担体に選択的に吸着し、活性金属には吸着しないことが報告されている(石油学会第27回・石油化学討論会予稿、P57(1997))。前記式(I)の(Cs-Cc)はアルミナ担体へのSO₂分子の吸着量と触媒体へのSO₂分子の吸着量の差であるため、(Cs-Cc)/Csは、活性金属の占有表面積率を表しており、これにアルミナ担体の表面積を乗じた{(Cs-Cc)/Cs}×Bは活性金属の占有表面積を表す。上記式(I)のAは活性金属量を示すから、上記式(I)は活性金属の担体上における占有面積あたりの量を表しているため、この数値Xが大きいほど活性金属の積層が進んでいることを示し、Xが0.19以上である場合に本願の効果を示す。また、効果の観点からXはさらに0.25以上であることが好ましい。

【0008】本発明に係る脱硫触媒は、周期律表の第6族金属を含むことを必須とし、1種又は2種以上の第6族金属を含む。具体的にはモリブデン(Mo)、タングステン(W)、クロム(Cr)等が挙げられる。また第6族金属とともに第8族～第10族金属から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、具体的にはコバルト(Co)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)等が例示できる。

【0009】本発明に係る脱硫触媒の製造方法としては、本発明の目的を達成できる方法であれば特に制限されないが、含浸法が最も簡便で効率的な製造方法であるとの観点から好ましい。活性金属を担体に担持する際の担持種は、含浸液に溶解することを条件に特に制限されないが、取り扱いの容易さを考慮すると、含浸液として水を用いることが好ましく、従って水に可溶な形態の担持種を用いることが好ましい。第6族金属を担持する際の担持種としては、Moの場合には例えば、三酸化モリブデン、パラモリブデン酸アンモニウム等を、Wの場合には三酸化タングステン、パラタングステン酸アンモニウム等を好適に使用することができる。第6族金属の担持量としては、本発明の効果を達成できる範囲であれば、特に制限されないが、酸化物基準で4～40質量%の範囲が好ましく、8～30質量%の範囲がより好ましい。また第8族～第10族金属を担持する際の担持種としても、第6族の担持と同様、含浸液に溶解することを条件に特に制限されないが、Niの場合には、例えば硝酸ニッケル、塩基性炭酸ニッケル等を、Coの場合には、例えば硝酸コバルト、塩基性炭酸コバルト等を好適に使用することができる。第8族～第10族金属の担持量としては、本発明の効果を達成できる範囲であれば、特に制限されないが、酸化物基準で1～12質量%の範囲が好ましく、2～10質量%の範囲がより好ましい。

【0010】上記活性金属種として複数種の金属を担持する場合には、同時に含浸してもよいし、また逐次的に担持してもよい。前記活性金属の担持種を用いる場合に

は、これらを純水に溶解させ、担体の吸水率と等量になるように調整した後、含浸する。尚、含浸液の調製時には、金属の溶解状態を安定化させるために、硝酸、塩酸、硫酸等の無機酸、りんご酸、エチレンジアミン四酢酸等の有機酸を加えることが好ましい。

【0011】また、活性金属の制御にあたり、水溶性有機化合物を添加することが好ましい。水溶性有機化合物としては、特に制限はないが、1, 4-ブタンジオール・1, 3-ブタンジオール・ブタントリオール・1, 2-プロパンジオール・1, 2-ペンタンジオール等の炭素数4以上のイソ体のアルコール、5-メチル-1-ヘキサノール、イソアミルアルコール(3-メチル-1-ブタノール)、sec-イソアミルアルコール(3-メチル-2-ブタノール)、イソウンデシレンアルコール、イソオクタノール、イソペンタノール、イソゲランオール、イソヘキシルアルコール、2, 4-ジメチル-1-ペンタノール、2, 4, 4-トリメチル-1-ペンタノール等、分子量100以上でかつ水酸基及び/又はエーテル結合を有する水溶性有機化合物(但し酸は除く)、例えば2-ヘキサノール・3-ヘキサノール等の炭素数5以上で末端の炭素以外にヒドロキシル基が結合するアルコール、ポリエチレングリコール・ポリオキシエチレンフェニルエーテル・ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等のエーテル含有水溶性高分子、ポリビニルアルコール等のアルコール性水溶性高分子、サッカロース・グルコース等の各種糖類、メチルセルロース・水溶性でんぷん等の水溶性多糖類又はその誘導体を例示することができる。尚、上記水溶性有機化合物は単独でも、また2種以上を混合して使用してもよい。

【0012】また、上記活性金属種を担持した後に、熱処理をすることが好ましい。複数の活性金属種を同時に含浸する場合には、含浸の後に熱処理を行うことが好ましく、逐次的に複数の活性金属種を担持する場合には、複数回の含浸のたびに熱処理を行ってもよいし、複数回の含浸を行った後に熱処理を行なってもよい。熱処理温度は、活性金属種に応じて70～600℃の範囲から適宜選択することができるが、120～550℃の範囲がより好ましい。70℃以下での熱処理では担持金属成分と担体とが十分な結合を持つことができない場合があり、600℃を超えると担持金属成分が凝集する場合がある。

【0013】本発明にかかる脱硫触媒は、FCCガソリンの脱硫に好適に使用される。ここでFCCガソリンとは、流動接触分解装置から留出するガソリン留分をいい、一般には軽油留分及び/又は重質留分を流動接触分解装置で分解したガソリン留分をいう。ここで、流動接触分解装置とは、常圧重質軽油、減圧軽油、常圧残油などの重質留分を流動する触媒と高温で接触させ、重質留分を分解して、ガソリン留分を得る装置をいう。ここで使用する触媒としては、通常接触分解触媒として使用さ

れるものであれば限定されないが、特に $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ やゼオライト等の固体酸触媒が好適である。反応条件としては、反応温度 $450\sim 550^\circ\text{C}$ 、反応圧力 $0.1\sim 0.5\text{MPa}$ 、接触時間 $0.1\sim 2$ 秒、触媒/油比 $5\sim 20\text{kg/kg}$ の範囲が好ましい。尚、流動接触分解装置では、流動する触媒が反応塔から連続的に抜き出され、再生塔にて空気燃焼により再生される。

【0014】上記触媒を用いてFCCガソリンの脱硫を行う場合には、固定床反応器を用い、反応温度 $150\sim 400^\circ\text{C}$ 、反応圧力 $0.5\sim 7\text{MPa}$ 、水素/原料油比 $10\sim 500\text{Nm}^3/\text{kL}$ 、液空間速度(LHSV) $0.2\sim 30\text{hr}^{-1}$ の条件で処理することが好ましい。処理するFCCガソリンは全留分を処理してもよいし、また精留塔等で $2\sim 3$ の留分に分けた後処理することもできる。分留した後に脱硫処理する場合には、硫黄含有量の多い重質留分及び/又は中間留分を脱硫処理することが効率的である。また、マーカプタン類を洗浄脱硫処理するための洗浄系装置を必要に応じて組み合わせることができる。具体的には図1～図3に示すプロセスフローを用いることができる。さらに、原料油に微量存在するジオレフィン化合物や、酸素を選択的に取り除く前処理を実施してもよい。前処理の方法としては、既存のジオレフィン選択水素化や、脱酸素塔などによる前処理等の方法を用いることができる。

【0015】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

1. SO_2 吸着量の測定方法

アルミナ担体及びアルミナ担体に活性金属を担持した触媒について、それぞれ以下の方法で SO_2 吸着量を測定した。各試料を粉碎して#16～#32メッシュに粒径を揃え、 200mg 採取した。これを石英管に充填し、 $5\%\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ で 400°C 、2時間硫化水素処理を行った後、Heでパージしながら室温まで降温した。 $5\%\text{H}$

$2\text{S}/\text{He}$ をパルス法にて、TCD(熱伝導度検出器)に一定量導入して検出し、1パルスの面積を測定した。次に、このパルスを触媒層に導入し、通過してきたガス量をTCDによって検出し、検出面積が一定となるまでパルスを繰り返した。各パルスの面積から計算した吸着量の合計から触媒 1g あたりの SO_2 の吸着量を求めた。

【0016】2. 活性試験方法

(1) 試験法1(モデル試料油の選択脱硫活性評価)

脱硫活性とオレフィン水素化活性を評価するため、硫黄化合物としてチオフェンを、オレフィン物質として1-オクテンをトルエン溶媒に溶解したモデル試料油を用いた。該モデル試料油は1-オクテン含有量 30 質量%、硫黄含有量 150 質量ppmになるように調製し、固定床流通式装置を用いて評価した。評価条件としては、温度 220°C 、水素分圧 1MPa 、水素/油比 100NL/L とし、LHSVを $3, 7, 15\text{hr}^{-1}$ と変化させて、脱硫率が 70 質量%となるときのオレフィンの水素化転化率/脱硫率(%)で評価した。尚、当該評価にあたっては、触媒 100g を高圧固定床の反応管に充填し、ジメチルジスルフィドを硫黄含有量が 1 質量%になるように直留ナフサに添加した前処理油を用いて、 250°C で6時間、その後 300°C で6時間予備硫化処理をしてから前記評価を実施した。

(2) 試験法2(接触分解ガソリンの選択脱硫活性評価)

第1表に示す性状を有する接触分解ガソリンを原料油として、反応温度 300°C 、水素分圧 1.5MPa 、LHSV 5hr^{-1} 、水素/油比 $125\text{Nm}^3/\text{kL}$ の条件で水素化脱硫処理を実施し、生成油の硫黄含有量、リサーチ法オクタン価(RON)及びオレフィン含有量で評価した。尚、評価にあたっては、前記と同様の予備硫化処理を行った。

【0017】

【表1】

第1表

接触分解ガソリンの性状	
密度($@15^\circ\text{C}$)	(g/cc)
硫黄含有量	(質量ppm)
RON	
パラフィン含有量	(容量%)
オレフィン含有量	(容量%)
ナフテン含有量	(容量%)
芳香族含有量	(容量%)

【0018】3. 触媒の比表面積、平均細孔径の測定
触媒の比表面積は、窒素ガス吸着法(BET多点法)で測定した。また触媒の細孔容積を同時に窒素ガス吸着法(BET多点法)で測定し、比表面積 $A(\text{m}^2/\text{g})$ と細孔容積 $V(\text{cc}/\text{g})$ から、平均細孔直径 $D(\text{\AA})$ を下記の式で求めた。

$$D = \sqrt{(4 \times V) / A} \times 10000$$

【0019】実施例1

炭酸コバルト 52.3g 、三酸化モリブデン 136.8g 、りんご酸 96g を純水 250cc に加えて、攪拌しながら、 80°C で溶解・濃縮し、室温まで冷却した後、純水で 250cc に定容して、含浸液S1を調製した。吸水率 0.8cc/g の γ -アルミナ担体A1(比表面積 $190\text{m}^2/\text{g}$) 100g に、含浸液S1の 50cc

をその吸水量に見合うように純水にて希釈・定容し、常圧にて含浸した。120℃で16時間乾燥した後、500℃で3時間焼成して、触媒1を調製した。触媒1の物性、X値、上記試験法1により評価した結果を第2表に示す。

【0020】実施例2

実施例1において、担体に含浸液を担持する際に、トリエチレングリコールを担体の重量に対して6質量%となるように、含浸液に均一に加えたこと以外は実施例1と同様にして、触媒2を調製した。触媒2の物性、X値、上記試験法1により評価した結果を第2表に示す。

実施例3

実施例2において、焼成を行わなかった以外は実施例2と同様にして、触媒3を得た。触媒3の物性、X値、上記試験法1により評価した結果を第2表に示す。

【0021】比較例1

実施例1において、担体として吸水率が0.76cc/

gのアルミナA2（比表面積260m²/g）を用いた以外は実施例1と同様にして触媒4を得た。触媒4の物性、X値、上記試験法1により評価した結果を第2表に示す。

【0022】比較例2

炭酸コバルト35.2g、三酸化モリブデン91.9g、りんご酸63.4gを純水250ccに加えて、攪拌しながら、80℃で溶解・濃縮し、室温まで冷却した後、純水で250ccに定容して、含浸液S2を調製した。100gのγ-アルミナ担体A1に、含浸液S2の50ccをその吸水量に見合うように純水にて希釈・定容し、常圧にて含浸した。120℃で16時間乾燥した後、500℃で3時間焼成して、触媒5を調製した。触媒5の物性、X値、上記試験法1により評価した結果を第2表に示す。

【0023】

【表2】

第2表

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
触媒		触媒1	触媒2	触媒3	触媒4	触媒5
組成(質量%)	CoO	4.5	4.5	4.5	4.5	3.3
	MoO ₃	20.5	20.5	20.5	20.5	15.0
	Al ₂ O ₃	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0
担体比表面積A(m ² /g)		190	190	190	260	260
平均細孔直径D(Å)		125	123	115	100	128
細孔容積V(cc/g)		0.59	0.58	0.55	0.65	0.61
X		0.22	0.25	0.30	0.15	0.13
オレフィン水素化転化率/脱硫酸率(%)		10	8	7	17	19

【0024】実施例4

触媒3を用いて、上記試験法2により評価した。結果を第3表に示す。

比較例3

触媒4を用いて、上記試験法2により評価した。結果を第3表に示す。

【0025】

【表3】

第3表

	実施例4	比較例3
触媒	触媒3	触媒4
X	0.30	0.15
硫黄含有量 (質量ppm)	10	8
RON	89.7	86.4
オレフィン含有量 (容量%)	24.1	18.8

【0026】

【発明の効果】本発明の脱硫触媒は水素化脱硫活性に優れるとともに、オレフィン分、芳香族分等の不飽和炭化水素の水素化を抑制し、特にFCCガソリンの水素化脱硫においては、FCCガソリンのオクタン価を維持する一方、FCCガソリンに含まれる硫黄化合物を選択的に水素化脱硫することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における脱硫反応器とソーダ洗浄系との

組合せフローを示す概略図である。

【図2】本発明における脱硫反応器とソーダ洗浄系との組合せフローを示す概略図である。

【図3】本発明における脱硫反応器とソーダ洗浄系との組合せフローを示す概略図である。

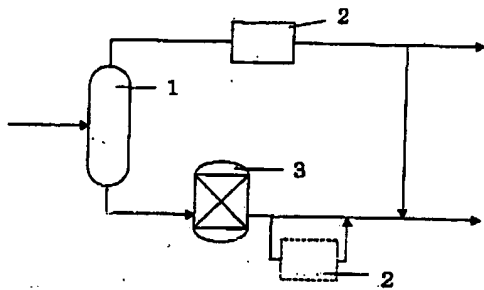
【符号の説明】

1：精留塔

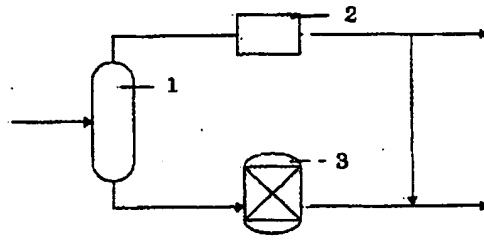
2：ソーダ洗浄系

3：脱硫反応器

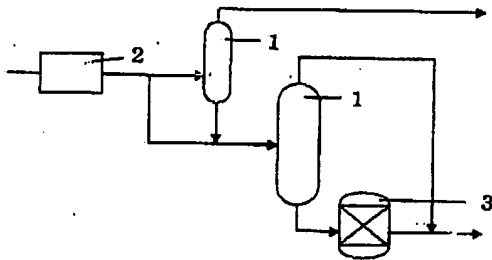
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA01A BA01B
 BB04A BB04B BC57A BC59B
 BC65A BC67B BC69A CC02
 DA05 EC01X EC03Y EC22Y
 EC27 FA01 FA02 FB14 FB30
 FC08
 4H029 CA00 DA00